

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-200406

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

B21B 1/40
B21B 3/00
H01G 9/04

(21)Application number : 04-011908

(71)Applicant : SHOWA ALUM CORP

(22)Date of filing : 27.01.1992

(72)Inventor : FUJIHIRA TADAO

KATO YUTAKA

ISOYAMA EIZO

GOSHIYONA KENJI

(54) PRODUCTION OF ALUMINUM FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive producing the aluminum foil for electrolytic capacitors with which excellent etching performance and the high electrostatic capacity are obtainable and which is free from the fluctuation in the electrostatic capacity in a transverse direction.

CONSTITUTION: An aluminum slab having $\geq 99.9\%$ purity is used and before the slab is subjected to final finish rolling after hot rolling, the aluminum foil base is subjected to at least one pass of washing for removing the surface layers, by which the flaw-like recessed parts and inclusions, such as Al oxides and carbon, on the foil surfaces are removed. As a result, the generation of the coarse etching pits by the unavoidable local concn. of these recessed parts and inclusions is obviated and the uniform etching pits are formed. In addition, the aluminum foil un-coiled from a coil is continuously subjected to a low-temp. heating treatment prior to final annealing after foil rolling and, therefore, the thickness in the transverse direction of the oxide films formed on the surfaces of the aluminum foil is previously uniformized and the fluctuation in the electrostatic capacity is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3186160

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200406

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 1 B	1/40	7362-4E		
	3/00	J 7362-4E		
H 0 1 G	9/04	3 4 6 7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-11908

(22)出願日 平成4年(1992)1月27日

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社
大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 藤平 忠雄

大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内

(72)発明者 加藤 豊

大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内

(72)発明者 磯山 永三

大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 久義 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法

(57)【要約】

【目的】 エッチング性能に優れ、高静電容量を得ることができ、かつ幅方向において静電容量にバラツキのない電解コンデンサ用アルミニウム箔を製造する。

【構成】 純度99.9%以上のアルミニウムスラブを用い、熱間圧延後最終仕上圧延前に、アルミニウム箔地に対して少なくとも1回の表面層除去洗浄を実施することにより、箔表面の疵状の凹部やAl酸化物、カーボン等埋込物を除去する。これにより、これら凹部や埋込物の不可避的な局部集中による粗大なエッチングピットの発生をなくすことができ、均一なエッチングピットの形成を可能とする。かつ、箔圧延後最終焼鈍前にコイルから巻き戻したアルミニウム箔を連続的に低温加熱処理するから、最終焼鈍前にアルミニウム箔の表面に形成される酸化皮膜の幅方向の厚さを予め均一化でき、静電容量のバラツキがなくなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 純度99.9%以上のアルミニウムスラブに、熱間圧延、冷間圧延を実施した後、さらに最終仕上圧延を含む箔圧延を実施し、その後最終焼鈍を実施して電解コンデンサ用アルミニウム箔を製造するに際し、前記熱間圧延後最終仕上圧延前に、アルミニウム箔地に対して少なくとも1回の表面層除去洗浄を実施し、かつ前記箔圧延後最終焼鈍前にコイルから巻き戻したアルミニウム箔を連続的に低温加熱処理することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【請求項2】 表面層除去厚さが0.01 μ m以上である請求項1に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム電解コンデンサ用電極材として一般に用いられるA1箔には、その実効面積を拡大して単位面積当たりの静電容量を増大するため、通常、電気化学的あるいは化学的エッチング処理が施される。

【0003】しかし、箔を単にエッチング処理するのみでは十分な静電容量が得られない。このため、一般的には箔圧延後の最終焼鈍工程において、立方体方位を多く有する集合組織にして箔のエッチング特性を向上させるべく、450℃程度以上の高温加熱処理が施されているが、昨今の電解コンデンサの高静電容量化の要求に対して十分な満足を得るものではなかった。

【0004】そこで、最近では、箔圧延工程の前及び／又は後に硝酸を主成分とする洗浄剤でアルミニウム箔地を脱脂して電解コンデンサ用アルミニウム箔となすことが提案されている（特開昭60-92489号）。

【0005】この提案によれば、硝酸を主成分とする洗浄剤で脱脂するため、アルミニウム箔地の表面溶解を押さえつつ表面に付着している圧延油が除去され、エッチング処理後に大きな静電容量が得られるとされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、かかる先行提案によってもなお、静電容量の増大には限界があった。しかも、高温加熱処理による最終焼鈍を経たアルミニウム箔にエッチングを施すと、アルミニウム箔の幅方向で静電容量にバラツキを生じるという欠点もあった。

【0007】この発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、エッチング性能に優れ、ひいては高静電容量を得ることができ、かつ幅方向における静電容量のバラツキを改善し得る電解コンデンサ用アルミニウム箔の製作提供を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的において、発明

者は鋭意研究を重ねた結果、まず、静電容量の増大化の阻害要因は箔表面の付着圧延油ではなく、圧延工程においてアルミニウム箔地表面に形成される疵状の凹部や表面に埋込まれたA1酸化物、カーボン等埋込物の存在に専ら起因していることを知見した。つまり、アルミニウム箔表面に存在する疵状の凹部や埋込物は、電解コンデンサ用アルミニウム箔に一般に施すエッチング処理においてエッチングピットの開始点を形成する一要因となるため、これを均一に分散させることができればエッチングピットを均一に発生させることができ静電容量の増大に寄与し得る。しかし凹部や埋込物を均一に分散させること自体實際上極めて困難であり、部分的な局部集中を不可避免的に生じる。かかる局部集中があるとその周辺が粗大なエッチングピットとなり、却って十分な拡面率ひいては大きな静電容量を得られないことがわかった。即ち、凹部や埋込物がエッチングピットの均一発生を却って阻害しており、むしろ凹凸や埋込物はこれをできるだけ少なくした方がエッチングピットを均一に発生させることができ、十分な拡面率ひいては大きな静電容量が得られることがわかった。

【0009】一方、アルミニウム箔の幅方向にバラツキを生じる原因についても、発明者は実験と研究の結果、かかるバラツキはアルミニウム箔表面に形成された酸化皮膜の厚さに起因するものであることを知見した。即ち、実生産においては、アルミニウム箔は圧延後最終焼鈍に至るまでコイル状に巻かれた状態で取扱われる関係上、コイルの幅方向の両端部分が中央部よりも環境（温度、湿度等）の影響を受けやすく、従って幅方向両端部において酸化皮膜が厚く中央部が薄く形成される。このため、エッチングの際にアルミニウム箔の端部と中央部とで溶解形態に差を生じ、これが静電容量のバラツキとなって表れるものであった。そして、酸化皮膜厚さの幅方向のバラツキは、最終焼鈍のときだけに起こるものではなく、むしろ該処理工程に入る前の保管時においてその大部分がすでに生じており、この時のバラツキが最終焼鈍においてもそのまま維持されることがわかった。

【0010】この発明は、かかる種々の知見に基いてなされたものであって、純度99.9%以上のアルミニウムスラブに、熱間圧延、冷間圧延を実施した後、さらに最終仕上圧延を含む箔圧延を実施し、その後最終焼鈍を実施して電解コンデンサ用アルミニウム箔を製造するに際し、前記熱間圧延後最終仕上圧延前に、アルミニウム箔地に対して少なくとも1回の表面層除去洗浄を実施し、かつ前記箔圧延後最終焼鈍前にコイルから巻き戻したアルミニウム箔を連続的に低温加熱処理することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法を要旨とする。

【0011】まず、アルミニウム箔の純度が99.9%以上に規定されるのは、99.9%未満の純度では電解エッチング時にエッチングピットの成長が多くの不純物

の存在によって阻害され、均一なピットを形成できず、従って静電容量の増大効果が得られないからである。

【0012】電解コンデンサ用アルミニウム箔は、一般に、熱間圧延、冷間圧延、最終仕上圧延を含む箔圧延の各圧延工程を実施したのち、最終焼鈍を実施することにより製作される。而して、上記圧延工程においては、アルミニウム箔の表面に、圧延方向を長さ方向とする細長いあるいは長円形状の多数の疵状凹部が生じる。この主な原因は、Al、O、等のアルミニウム酸化物や炭化した圧延油のカーボンが圧延ロールによってアルミニウム箔表面上を引きずられるためであると考えられる。しかも、これら酸化物やカーボンは疵状凹部の原因となるのみならず、圧延によってアルミニウム箔表面に多数埋め込まれる。従って、一般に圧延後のアルミニウム箔表面には、前記疵状凹部とアルミニウム酸化物、カーボン等の埋込物とが多数併存し、しかも部分的に局部集中を生じた状態となっている。この凹部や埋込物の局部集中箇所にはその後実施するエッチング処理において粗大なエッチングピットが形成され、静電容量の増大を却って阻害する。

【0013】そこでこの発明では、上記のような凹部や埋込物を除去すべく、アルミニウム箔地の表面層の除去洗浄を実施する。この洗浄によって除去される表面層の厚さは0.01 μ m以上とするのが良い。0.01 μ m未満では表面の凹部や埋込物の除去効果に乏しいからである。また、除去厚さが5 μ mを越える処理はもはや凹部や埋込物の存在量が少なくなっているため無益であり、従って0.01 \sim 3 μ m程度の除去厚さに設定するのが良い。最も好ましい除去厚さは0.1 \sim 1 μ mである。

【0014】表面層除去洗浄の具体的処理方法は特に限定されないが、アルカリや酸による化学的溶解洗浄が処理の簡便性の面から好ましい。この化学的溶解洗浄の望ましい条件を挙げると、洗浄液としては濃度1 \sim 7%、液温40 \sim 70 $^{\circ}$ Cの苛性ソーダや、濃度10 \sim 30%、液温70 \sim 90 $^{\circ}$ Cの硫酸を用い、浸漬時間：10秒 \sim 10分程度に設定するのが良い。

【0015】かかるアルミニウム箔地の表面層除去洗浄は熱間圧延後に行わなければならない。この理由は、前述の凹部や埋込物の多くが熱間圧延によって生じるからである。また、最終圧延工程である箔圧延の終了後に行ってはならない。この理由は次のとおりである。即ち、エッチングピットの発生は凹部や埋込物のみならず箔表面の転位密度とも関連しており、最終の箔圧延後に表面層の除去洗浄を行うと表面層の高転位密度部が除去されてしまいエッチングピットが少なくなつて拉面率ひいては静電容量の増大を図れないからである。このため、圧延終了後においても高転位密度部をアルミニウム箔表面に残存させるために、箔地の表面層除去後にさらに圧延を行う必要がある。従って、表面層除去洗浄は熱間圧延

後箔圧延工程における最終仕上圧延工程前に実施しなければならない。具体的には、熱間圧延後、箔圧延前に行っても良く（以下、前洗浄という）、箔圧延の途中に行っても良い（以下、中間洗浄という）。また、前洗浄の時期も熱間圧延と冷間圧延との間、冷間圧延の途中、冷間圧延と箔圧延との間のいずれでも良い。また、中間洗浄の時期も、箔圧延後最終仕上圧延前であればいずれでも良い。また、表面層除去洗浄の回数も前洗浄ないし中間洗浄を1回のみ実施しても良く、前洗浄を2回以上実施しても良く、中間洗浄を2回以上実施しても良く、さらには前洗浄と中間洗浄とを取り混ぜて1回ずつあるいは複数回実施しても良い。好ましくは埋込物等を効果的に除去すべく、箔圧延の途中に中間洗浄を行うのが良く、最も好ましくは、最終仕上圧延直前に中間洗浄を実施するのが、凹部や埋込物の十分な除去と箔表面における高転位密度部の形成とを効果的に実現しうる点で望ましい。

【0016】なお、圧延終了後に最終圧延で付着した油分や圧延時に生成された酸化膜等の除去のための洗浄

（以下、後洗浄という）を実施することも、後述の低温加熱処理によって生成される酸化皮膜をより均一化しえて静電容量を増大させ得る点で推奨される。ただし、この後洗浄による表面除去厚さが厚すぎると、アルミニウム箔表面に形成されている高転位密度部が除去されてしまうため、後洗浄を実施する場合の除去厚さは300オングストローム以下とするのが良い。かかる脱脂洗浄も例えば濃度：0.01 \sim 1%、液温：30 \sim 60 $^{\circ}$ Cの苛性ソーダを用い、5 \sim 200秒浸漬することにより行えば良い。

【0017】その後、アルミニウム箔には最終焼鈍前に低温加熱処理を実施する。この低温加熱処理は連続式加熱処理、換言すればコイルから巻き戻したアルミニウム箔を連続的に処理する方法で行うが、最終仕上圧延後にコイルに巻き取ったアルミニウム箔を巻き戻しながら行っても良く、あるいはコイルに巻き取ったアルミニウム箔を巻き戻しながら最終仕上圧延を行い、そのまま連続して低温加熱処理に移行させても良い。かかる加熱処理前に、アルミニウム箔には既に自然酸化皮膜が形成されているが、連続的低温加熱処理を実施することにより箔の全表面が雰囲気と直接接触した状態で加熱処理されることになり、特に酸化皮膜厚さの薄い幅方向中央部に於いて酸化皮膜の成長が促進され、酸化皮膜はその厚さが箔の幅方向において均一化される。かかる低温加熱を施すのは、仕上げ圧延で形成したアルミニウム箔表面の転移に対応して微欠陥を有した酸化皮膜をコイル幅方向に均一に形成するためである。高温加熱では、転移密度が減少してしまうので、低温でまず酸化皮膜を形成する。即ち、低温加熱は皮膜の微欠陥形成に寄与し、連続処理はコイル幅方向の酸化皮膜の均一化に寄与する。かかる低温加熱は30 \sim 300 $^{\circ}$ Cの温度で行うのが好ましい。

30℃未満では酸化皮膜の成長が遅く均一化を図れない恐れがある。一方、300℃を越える温度では酸化皮膜が過度に成長してエッチング性能を阻害する恐れがある。特に好適には100～200℃が良い。また、低温加熱の雰囲気は酸化皮膜の形成を可能とするため酸化性雰囲気とするのが良い。一例として、大気中雰囲気とか酸素等を含む不活性ガス雰囲気等を挙げ得る。アルミニウム箔の雰囲気中への滞留時間は5秒～1時間程度に設定するのが良い。5秒未満では酸化皮膜の成長が遅すぎ結果的に均一な酸化皮膜を形成することができない恐れがある。一方、1時間を越える滞留時間では生産性が著しく低下する恐れがある。最も好ましい滞留時間は10秒～5分である。このような連続式低温加熱処理は1回のみ行っても良く、あるいは1回では均一な酸化皮膜の形成が困難である場合には2回以上にわたって行っても良い。

【0018】連続式低温加熱処理を終えたアルミニウム箔には、続いて結晶粒を(100)面にそろえるための高温最終焼鈍を実施する。この焼鈍処理において、箔組織の改善がなされるとともに、前記低温加熱で形成された微欠陥を有する酸化皮膜が最終焼鈍においても継承されるものと考えられる。最終焼鈍の加熱条件は従来から行われている条件を適宜採択すれば良いが、好ましくは温度450～580℃、時間10秒～30時間とするのが良い。450℃未満の温度、10秒未満の時間では組織の改善効果が少なく、一方温度が580℃を越えあるいは時間が30時間を越える処理を施しても該効果が飽和しエネルギーの無駄を招くのみならず、酸化皮膜の過度の成長を招いて却ってエッチング特性の向上を妨げる恐れがあるからである。処理形態はバッチ式、連続式い

【0019】上記により製作したアルミニウム箔は、その後化学的あるいは電気化学的なエッチング処理を実施して電解コンデンサ電極箔として使用する。このエッチング処理においては、箔表面の疵状の凹部やAl酸化物等埋込物の局部集中は最早存在せず、箔表面に存在していた高転位密度部の対応位置に多数のエッチングビットが形成される。また、アルミニウム箔の表面に形成された酸化皮膜は、幅方向全体にわたって厚さが均一化されているから、エッチングに際しても均一なエッチングが

施され、ひいてはバラツキのない安定した静電容量が得られる。

【0020】なお、このアルミニウム箔は陽極用、陰極用いずれに用いても良いが、Al純度を99.9%以上とする関係上、一般に高Al純度が要請される陽極箔として用いるのが好ましい。

【0021】

【実施例】次にこの発明の実施例を示す。

【0022】(実施例1)純度99.99%のアルミニウムスラブを常法に従い厚さ5mmまで熱間圧延したのち、さらに厚さ0.4mmまで冷間圧延し、続いて厚さ0.2mmまで第1次箔圧延を行った。

【0023】次に、得られたアルミニウム箔地を濃度5%、温度50℃の苛性ソーダに90秒間浸漬して、表面層除去のための中間洗浄を行った。この洗浄により除去した表面層の厚さは1μmであった。

【0024】続いて、厚さ0.1mmまで最終仕上げ圧延を行い幅500mmのアルミニウム箔コイルを得た。

【0025】次に、上記アルミニウム箔をコイルから巻き戻しながら大気中にて120℃×5分連続的に低温加熱した。

【0026】次に、上記アルミニウム箔コイルにバッチ式にて 1×10^{-4} Torr以下の真空中で500℃×5時間の最終焼鈍処理を実施し最終箔を得た。

【0027】(実施例2)純度99.99%のアルミニウムスラブを常法に従い厚さ5mmまで熱間圧延したのち、さらに厚さ0.4mmまで冷間圧延し、続いて厚さ0.2mmまで第1次箔圧延を行った。

【0028】次に、得られたアルミニウム箔地を濃度5%、温度50℃の苛性ソーダに90秒間浸漬して、表面層除去のための中間洗浄を行った。この洗浄により除去した表面層の厚さは1μmであった。

【0029】続いて、厚さ0.1mmまで最終仕上げ圧延を行いアルミニウム箔コイルを得た。

【0030】次に、得られたアルミニウム箔を濃度0.1%、温度50℃の苛性ソーダに10秒間浸漬して後洗浄を行った。この洗浄により除去した表面層の厚さは100オングストロームであった。

【0031】次に、上記アルミニウム箔をコイルから巻き戻しながら大気中にて120℃×5分連続的に低温加熱した。

【0032】次に、上記アルミニウム箔コイルにバッチ式にて 1×10^{-4} Torr以下の真空中で500℃×5時間の最終焼鈍処理を実施し最終箔を得た。

【0033】(比較例1)実施例1における中間洗浄処理、及び最終焼鈍前の連続的低温加熱処理を行わなかった以外は、実施例1と同一条件でアルミニウム箔を製造した。

【0034】上記により得た3種類のアルミニウム箔を、5%塩酸、80℃中で電流密度を直流10A/dm

10

20

30

40

50

として7分間電解エッチング処理した。そして、その後硫酸浴中で380℃に化成処理したのち、各電極箔の幅方向中央部、両端部の静電容量を測定した。なお、両端部の測定位置は箔端縁から50mm内方の位置とした。その結果を、比較例1の中央部の静電容量を100とした場合の相対比較にて表1に示す。

【0035】

【表1】

	静電容量指数		
	一端部	中央部	他端部
実施例1	106	107	107
実施例2	111	112	112
比較例1	87	100	89

表1の結果からわかるように、熱間圧延後最終仕上圧延前に表面層除去洗浄を実施した本発明実施品は、比較品に対して静電容量が増大していることがわかる。また連続的低温加熱処理することで幅方向の静電容量のバラツキを改善し得ることがわかる。また、実施例1と実施例2の比較から、最終仕上圧延後に後洗浄を実施することにより、さらに静電容量を増大しうることがわかる。

【0036】

【作用】熱間圧延後最終仕上圧延前に実施するアルミニウム箔地の表面層除去洗浄により、圧延工程においてアルミニウム箔地表面に形成された疵状の凹部や表面に埋込まれたAl酸化物、カーボン等埋込物が除去され、これら凹部や埋込物の不可避免的な局部集中が解消される。従って、その後に施すエッチング処理において、凹部や埋込物の局部集中に起因して発生していた粗大なエッチングピットがなくなり、表面洗浄後に少なくとも実施される仕上圧延によって形成された高転位密度部に基くと推測されるエッチングピットが均一に形成される。

【0037】また、前記箔圧延後最終焼鈍前にコイルか*

から巻き戻したアルミニウム箔を連続的に低温加熱処理することで、箔表面の酸化皮膜の厚さが均一化され、エッチング後の幅方向の静電容量のバラツキが抑制される。

【0038】

【発明の効果】この発明は、上述の次第で、純度99.9%以上のアルミニウムスラブに、熱間圧延、冷間圧延を実施した後、さらに最終仕上圧延を含む箔圧延を実施してアルミニウム箔を製造するに際し、前記熱間圧延後最終仕上圧延前に、アルミニウム箔地に対して少なくとも1回の表面層除去洗浄を実施するものであるから、圧延工程においてアルミニウム箔地表面に形成される疵状の凹部や表面に埋込まれたAl酸化物、カーボン等埋込物を除去することができる。従って、従来エッチング処理において均一なエッチングピットの形成を妨げていた疵状の凹部や埋込物の局部集中に起因する粗大なエッチングピットをなくすことができるから、エッチングピットを均一に発生させることができ、太くて深いエッチングピットを箔表面全体に亘って均一高密度に形成することができる。その結果、アルミニウム箔の拡張率を格段に増大でき、ひいては静電容量の増大を実現しうる。

【0039】しかも、箔圧延後最終焼鈍前にコイルから巻き戻したアルミニウム箔を連続的に低温加熱処理するから、最終焼鈍前にアルミニウム箔の表面に形成される酸化皮膜の幅方向の厚さを予め均一化することができる。従って、その後の最終焼鈍において酸化皮膜が成長してももはや均一化された厚さを維持しつつ成長するから、最終的に箔の幅方向における酸化皮膜厚さのバラツキの少ないアルミニウム箔となし得る。その結果、エッチング処理において均一なエッチングを施すことができ、静電容量のバラツキの少ない品質の安定した電解コンデンサ用アルミニウム箔を得ることができる。

【0040】また、表面層除去厚さを0.01μm以上に設定した場合にはアルミニウム箔表面の凹部や埋込物をさらに効果的に除去し得て、益々静電容量を増大することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 御所名 健司

大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内